

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082932 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/54, 36/04 (HOU,Zhaomin) [CN/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP). 若槻 康雄 (WAKATSUKI,Yasuo) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04013
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-94681 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 理化学研究所 (RIKEN) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 川口 嘉之, 外 (KAWAGUCHI,Yoshiyuki et al.); 〒103-0004 東京都 中央区 東日本橋3丁目4番10号 ヨコヤマビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 会田 昭二郎 (KAITA,Shojiro) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 理化学研究所内 Saitama (JP). 侯 召民
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST COMPOSITION

(54) 発明の名称: 触媒組成物

(57) Abstract: A catalyst composition for the polymerization of conjugated dienes which comprises (A) a metallocene-type complex represented by the general formula (I): $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_bL_c$ (wherein M is a rare earth metal; $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ is substituted cyclopentadienyl; R^1 to R^5 are each independently hydrocarbyl (with the proviso that the cases wherein all of R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , and R^5 are methyl are excepted); X is hydrogen, halogeno, an alkoxide group, a thiolate group, amido, or a hydrocarbon group having 1 to 20 carbon atoms; L is a Lewis base; a is an integer of 1, 2, or 3; b is an integer of 0, 1, or 2; and c is an integer of 0, 1, or 2) and (B) an ionic compound composed of a non-coordinating anion and a cation and/or aluminoxane. The invention provides polymerization catalysts capable of producing polymers which are enhanced in the cis 1,4-structure content of microstructure and have narrow molecular weight distributions.

[続葉有]



(57) 要約:

本発明は、共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A) 一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L_c$ 。(式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し(ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く)；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す)で示されるメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む触媒組成物である。本発明によって、ミクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒が提供される。

明細書

触媒組成物

技術分野

本発明は共役ジエン重合用の触媒組成物に関するものである。また、本発明は、該触媒組成物を用いた共役ジエン重合体の製造方法及び該製造方法により得られる新規な共役ジエン重合体に関するものである。

背景技術

共役ジエン類の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において高性能化された共役ジエン重合体を得る目的で、高いシス 1,4 結合含有率を与える数多くの重合触媒が研究・開発されてきた。例えば、ニッケル、コバルト、チタン等の遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、それらのうちのいくつかは、すでにブタジエン、イソプレン等の重合触媒として工業的に広く用いられている (End. Ing. Chem., 48, 784, 1956; 特公昭 37-8198 号公報参照)。

一方、更に高いシス 1,4 結合含有率および優れた重合活性を達成すべく、希土類金属化合物と第 I~III 族の有機金属化合物からなる複合触媒系が研究・開発され、高立体特異性重合の研究が盛んに行われるようになった (Makromol. Chem. Suppl, 4, 61, 1981; J. Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 3345, 1980; 独国特許出願 2,848,964 号; Sci. Sinica., 2/3, 734, 1980; Rubber Chem. Technol., 58, 117, 1985 などを参照)。これらの触媒系の中で、ネオジウム化合物と有機アルミニウム化合物を主成分とする複合触媒が高いシス 1,4 結合含有率と優れた重合活性を有することが確認され、ブタジエン等の重合触媒としてすでに工業化されている (Macromolecules, 15, 230, 1982; Makromol. Chem., 94, 119, 1981 を参照)。

近年の工業技術の進歩に伴い、高分子材料に対する市場要求はますます高度なものとなっており、更に高い熱的特性（熱安定性等）・機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有する高分子材料の開発が強く望まれるようになってきた。この課題を解決するための有力な手段の一つとして、共役ジエン類に対し高い重合活性を有する触媒を用いて、マイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造する試みがなされている。

本発明者らは、先に、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒とを組み合わせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類を効率よく重合することができること、及び上記の重合用触媒組成物を用いることにより、マイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できることを見出した（特開 2000-313710 号を参照）。

しかしながら、共役ジエン重合体のマイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量がさらに高く、かつ分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造する方法の開発が望まれている。

また、トルエンなどの有機溶媒は生体に対して毒性があることが知られており、生体に対して毒性のない有機溶媒を用いて、上記のような特徴を有する共役ジエン重合体を製造する方法の開発が望まれている。

発明の開示

本発明の課題は、共役ジエンの重合用触媒を提供することにある。より具体的には、マイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造するための重合用触媒を提供することにある。また、本発明の別の課題は、上記の特徴を有する重合体及びその製造方法を提供することにある。本発明のさらに別の課題は、上記の特徴を有する重合体の製造方法であって、毒性の少ない有機溶媒存在下で反応を行う製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、希土類金属メタロセン型の重合触媒と、非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサンを含む助触媒とを組み合わせさせた触媒組成物を用いることによって、共役ジエン類を効率よく重合することができること、上記の重合用触媒組成物を用いることにより、マイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できること、及び上記の重合用触媒組成物を用いて、シクロヘキサン存在下でマイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が極めて高く、しかも分子量分布が狭い共役ジエン重合体を製造できることを見出した。本発明はこれらの知見を基にして完成されたものである。

すなわち本発明は、共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A) 一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L$ 。(式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し(ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く)；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す)で示されるメタロセン型錯体、及び(B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む触媒組成物を提供するものである。この発明の好ましい態様によれば、メタロセン型錯体がサマリウム錯体である上記触媒組成物；イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートから選ばれる1種又は2種以上である上記触媒組成物；アルミノキサンがメチルアルミノキサン及び／

又はモディファイドメチルアルミノキサンである上記触媒組成物；及び、さらに周期律表第 I ～ III 族元素の有機金属化合物を含む上記触媒組成物が提供される。

また、別の観点からは、上記の重合用触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法；上記重合用触媒組成物及びシクロヘキサンなどの溶媒の存在下で共役ジエンを重合する方法；及び、上記方法により共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体が提供される。これらの発明に加えて、ミクロ構造におけるシス 1,4 構造の含有量が 80.0 mol%以上、好ましくは 90.0 mol% 以上、より好ましくは 95.0 mol%以上、特に好ましくは 98.0 mol%以上であり、かつ分子量分布 M_w/M_n が 2.50 以下、好ましくは 2.20 以下、より好ましくは 2.00 以下、さらに好ましくは 1.90 以下、特に好ましくは 1.80 以下である重合体が提供される。この重合体は、上記の重合用触媒組成物の存在下あるいは上記の重合用触媒組成物及びシクロヘキサンなどの溶媒存在下で共役ジエンを重合することによって製造することができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のメタロセン型錯体としては、例えば、一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L_c$ 。(式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し（ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く）；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数 1 から 20 の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは 1、2、又は 3 の整数を示し；bは 0、1、又は 2 の整数を示し；cは 0、1 又は 2 の整数を示す）で示される 2 価又は 3 価の希土類金属化合物が挙げられる。

上記一般式 (I) において $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ が示す置換シクロペンタジエニル基の $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。ただし、すべての R がメチル基の場合を除く。

a が 2、又は 3 である場合には、2 又は 3 個の置換シクロペンタジエニル基はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、b 又は c が 2 である場合には、2 個の X 又は L はそれぞれ同一でも異なってもよい。

上記一般式(I)において、M が示す希土類金属としては、周期律表中の原子番号 57 から 71 の元素を用いることができる。希土類金属の具体例としては、例えば、ランタニウム、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミニウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムを挙げることができ、これらのうちサマリウムが好ましい。

置換シクロペンタジエニル基において、置換基 $R^1 \sim R^5$ の種類、及び置換位置は特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などのほか、トリメチルシリル基などの珪素原子を含有する炭化水素基などを挙げることができる。 $R^1 \sim R^5$ は X の一部と互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよく、また、R 同士が互いにジメチルシリル基、ジメチルメチレン基、メチルフェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、エチレン基、置換エチレン基等の架橋基で結合されていてもよい。

置換シクロペンタジエニル基の具体例としては、例えば、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-イソプロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ノルマルブチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ベンジル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-フェニル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリフルオロメチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-イソブチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、

1-トリエチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリイソプロピルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基などが挙げられる。

好ましくは、1-エチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-イソプロピル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-ノルマルブチル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基、1-トリメチルシリル-2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。

Xが表わすアルコキシド基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などの脂肪族アルコキシ基、フェノキシ基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-ネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-ネオペンチルフェノキシ基などのアリールオキシド基のいずれでもよいが、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシ基が好ましい。

Xが表わすチオラート基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオプロポキシ基、チオ *n*-ブトキシ基、チオイソブトキシ基、チオ *sec*-ブトキシ基、チオ *tert*-ブトキシ基などの脂肪族チオラート基、チオフェノキシ基、2,6-ジ-*tert*-ブチルチオフェノキシ基、2,6-ジイソプロピルチオフェノキシ基、2,6-ジネオペンチルチオフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルチオフェノキシ基、2-*tert*-ブチル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2-イソプロピル-6-チオネオペンチルフェノキシ基、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基などのアリールチオラート基のいずれでもよいが、2,4,6-トリイソプロピルチオフェノキシ基が好ましい。

Xが表わすアミド基としては、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基などの脂肪族アミド基、フェニルアミド基、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェニルアミド基、2,6-ジイソプロピルフェニルアミド基、2,6-ジネオペンチルフェニルアミド基、2-*tert*-ブチル-6-イソプロピルフェニルアミド基、2-*tert*-ブチル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2-イ

ソプロピル-6-ネオペンチルフェニルアミド基、2,4,6-*tert*-ブチルフェニルアミド基などのアリールアミド基のいずれでもよいが、2,4,6-*tert*-ブチルフェニルアミド基が好ましい。

Xが表わすハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子のいずれでもよいが、塩素原子やヨウ素原子が好ましい。

Xが表す炭素数 1 から 20 の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチルなどの直鎖又は分枝鎖の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基など芳香族炭化水素基、ベンジル基などのアラルキル基、トリメチルシリルメチル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基などのほか、フリル基、テトラヒドロフリル基などの酸素原子を含有する炭化水素基であってもよい。これらのうち、メチル基、エチル基、イソブチル基、トリメチルシリルメチル基、テトラヒドロフリル基などが好ましい。

Xとしては、水素原子、ハロゲン原子、又は炭素数 1 から 20 の炭化水素基が好ましい。

Lが示すルイス塩基性化合物としては、対電子をもって金属に配位できるルイス塩基性の化合物であれば特に限定されず、無機化合物又は有機化合物のいずれであってもよい。ルイス塩基性化合物として、例えば、エーテル化合物、エステル化合物、ケトン化合物、アミン化合物、ホスフィン化合物、シリルオキシ化合物などを用いることができるが、これらに限定されることはない。

式(I)で表される希土類金属化合物のメタロセン型錯体の具体例としては、例えば、ビステトラメチルエチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、ビステトラメチルイソプロピルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム、ビステトラメチルノルマルブチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム、又はビステトラメチルトリメチルシリルシクロペンタジエニルテトラヒドロフ

ランサマリウムなどが挙げられる。

助触媒として用いられるイオン性化合物は、非配位性アニオンとカチオンとからなるものであれば特に限定されないが、例えば、上記希土類金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるイオン性化合物などを挙げることができる。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ（フェニル）ボレート、テトラキス（モノフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ジフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（トリフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス（テトラフルオロメチルフェニル）ボレート、テトラ（トリル）ボレート、テトラ（キシリル）ボレート、（トリフェニル，ペンタフルオロフェニル）ボレート、[トリス（ペンタフルオロフェニル），フェニル]ボレート、トリデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレートなどが挙げられる。

カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキシニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンを挙げることができる。アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n-ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、N,N-ジエチルアニリニウムカチオン、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの N,N-ジアルキルアニリニウムカチオン、ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチ

オンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

該イオン性化合物は、非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。例えば、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどが好ましい。イオン性化合物は1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。遷移金属化合物と反応してカチオン性遷移金属化合物を生成できるルイス酸として、 $B(C_6F_5)_3$ 、 $Al(C_6F_5)_3$ などを用いることができ、これらを前記のイオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

助触媒として用いられるアルミノキサンとしては、例えば、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものを用いることができ、より具体的には、一般式 $(-Al(R')O-)_n$ で示される鎖状アルミノキサン又は環状アルミノキサンを用いることができる。上記式において、 R' は炭素数1～10の炭化水素基であり、該炭化水素基はハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されていてもよい。 n は重合度を示し、好ましくは5以上、より好ましくは10以上である。 R' としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などが挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。特に好ましいのはトリメチルアルミニウムを原料として用いたメチルアルミノキサンである。

トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムとの混合物を原料として用いたモディファイドメチルアルミノキサンも好適に用いることができる。このようなアルミノキサンは、市販されているものを用いてもよく、例えば、東ソー・ファインケム社から販売されている MMAO 等を用いることができる。アルミノキサンは 1 種を用いてもよく、2 種以上を組合わせてもよい。また、助触媒として用いる場合、アルミノキサンを単独で用いてもよく、イオン性化合物と組み合わせて用いてもよい。

本発明の触媒組成物は、上記の成分(A)及び(B)を含み、さらに成分(C)として周期律表第 I ~ III 族元素の有機金属化合物を含んでいてもよい。有機金属化合物として、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物、有機亜鉛化合物、有機ホウ素化合物などが挙げられる。より具体的には、メチルリチウム、ブチルリチウム、フェニルリチウム、ベンジルリチウム、ネオペンチルリチウム、トリメチルシリルメチルリチウム、ビストリメチルシリルメチルリチウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどを用いることができる。さらに、エチルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機金属ハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機金属化合物を用いてもよい。これらの有機金属化合物は 1 種を用いてもよく、2 種以上組み合わせて用いてもよい。

本発明の触媒組成物における上記成分(A)及び(B)の配合割合は、重合すべきモノマーの種類、及び反応の種類や条件に応じて適宜選択することが可能である。一般的には、希土類金属化合物とアルミノキサンとを

含む組成物では、成分(A)：成分(B)（モル比）を 1：1～1：10000、好ましくは 1：10～1：1000、さらに好ましくは 1：50～1：500 程度にすることができる。希土類金属化合物とイオン性化合物とを含む組成物では、成分(A)：成分(B)（モル比）を 1：0.1～1：1000、好ましくは 1：0.2～1：500、さらに好ましくは 1：0.5～1：50 程度にすればよい。また、成分(C)を含む触媒組成物では、希土類金属化合物と成分(C)との配合割合（モル比）は、例えば、1：0.1～1：1000、好ましくは 1：0.5～1：100、さらに好ましくは 1：1～1：50 程度である。

本発明の重合方法で重合可能な共役ジエン化合物モノマーの種類は特に限定されないが、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、又は 2,4-ヘキサジエンなどを挙げることができる。これらのうち 1,3-ブタジエンが好ましい。これらのモノマー成分は 1 種を用いてもよいが、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の重合方法は、溶媒の存在下又は非存在下のいずれで行なってもよい。溶媒を用いる場合には、溶媒が重合反応において実質的に不活性であり、モノマー及び触媒組成物に対して十分な溶解性を有していれば、その種類は特に限定されない。例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素；1-ブテン、2-ブテン等のモノオレフィン類；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエン等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。本発明に用いる溶媒としては、生体に対する毒性を有さないものが好ましく、これらのうち、シクロヘキサンが好ましい。溶媒は 1 種を用いてもよいが、2 種以上組み合わせ用いてもよい。

本発明の重合方法における重合温度は、例えば -100～100 °C の範囲、

好ましくは $-50\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲である。重合時間は、例えば1分～12時間程度であり、好ましくは5分～5時間程度である。もつとも、これらの反応条件は、モノマーの種類や触媒組成物の種類に応じて、適宜選択することが可能であり、上記に例示した範囲に限定されることはない。重合反応が所定の重合率に達した後、公知の重合停止剤を重合系に加えて停止させ、次いで通常の方法に従い生成した重合体を反応系から分離することができる。本発明の重合体のマイクロ構造におけるシス構造の含有量は、通常は80.0 mol%以上であり、好ましくは90.0 mol%以上、より好ましくは95.0 mol%以上、特に好ましくは98.0 mol%以上である。また、分子量分布に関しては、 M_w/M_n が2.50以下、好ましくは2.20以下、より好ましくは2.00以下、さらに好ましくは1.90以下、特に好ましくは1.80以下である。本発明の重合体は、高い熱的特性（熱安定性等）と機械的特性（引張り弾性率、曲げ弾性率等）を有することが期待されるので、高分子材料として多様な用途に利用することが可能である。

本発明の重合体は、マイクロ構造においてシス構造の含有量が高く、熱的・機械的特性において高性能である。シス構造の含有量を数%でも向上させることは、工業的に高分子を製造する場合において、大変有意義である。

本発明の重合体のマイクロ構造におけるシス構造の含有量は、重合体を ^1H NMR 及び ^{13}C NMR により分析し、得られたピークの積分比から算出することができる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中のポリブタジエンのマイクロ構造は、 ^1H NMR および ^{13}C NMR により得られたピーク [^1H NMR: δ 4.8-5.0 (1,2-ビニルユニットの $=\text{CH}_2$)、5.2-5.8 (1,4-ユニットの $-\text{CH}=\text{}$ と1,2-ビニルユニットの $-\text{CH}=\text{}$)、 ^{13}C NMR: δ 27.4 (1,4-シスユニット)、32.7 (1,4-トランスユニット)、127.7-131.8 (1,4-ユニット)、

113.8-114.8 と 143.3-144.7 (1,2-ビニルユニット)]の積分比から算出した。また、重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n) は、GPC によりポリスチレンを標準物質として用い求めた。

以下、実施例において THF はテトラヒドロフラン配位子、iPr はイソプロピル基、nBu はノルマルブチル基、TMS はトリメチルシリル基、Cp* はペンタメチルシクロペンタジエニル配位子を示す。

<実施例 1>

窒素雰囲気下のグローブボックス中で、十分に乾燥した 100 ml 耐圧ガラスボトルに、触媒としてビステトラメチルエチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4Et)_2Sm(THF)_2]$ を 0.025 mmol 仕込み、シクロヘキサン 40 ml に溶解させた。次いで、MMAO (東ソー・ファインケム社より販売されているトルエン可溶性アルミノキサン) を $Al/Sm=200$ 元素比となるように添加してボトルを打栓した。その後、グローブボックスからボトルを取り出し、1,3-ブタジエンを 2.7 g 仕込み、50℃で 20 分間重合を行った。重合後、BHT[2,6-ビス(t-ブチル)-4-メチルフェノール]の 10 wt%のメタノール溶液 10 ml を加えて反応を停止させ、さらに大量のメタノール/塩酸混合溶媒で重合体を分離させ、60℃で真空乾燥した。得られた重合体の収率は 67 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 97.3 mol%で、数平均分子量は 567,100 であり、 M_w/M_n は 1.87 であった。

<実施例 2>

実施例 1 において、触媒としてビステトラメチルイソプロピルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4iPr)_2Sm(THF)]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は 100 wt%であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 98.9 mol%で、数平均分子量は 669,700 であり、 M_w/M_n は 1.99 であった。

<実施例 3>

実施例 1 において、触媒としてビステトラメチルノルマルブチルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4nBu)_2Sm(THF)]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は 86 wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 97.1 mol% で、数平均分子量は 438,200 であり、 Mw/Mn は 1.87 であった。

<実施例 4>

実施例 1 において、触媒としてビステトラメチルトリメチルシリルシクロペンタジエニルテトラヒドロフランサマリウム $[(C_5Me_4TMS)_2Sm(THF)]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は 100 wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 98.4 mol% で、数平均分子量は 419,300 であり、 Mw/Mn は 1.89 であった。

<比較例 1>

実施例 1 において、触媒としてビスペンタメチルシクロペンタジエニルビステトラヒドロフランサマリウム $[(Cp^*)_2Sm(THF)_2]$ を使用する以外は同様の方法で実験を行った。得られた重合体の収率は 95.2 wt% であった。重合体のマイクロ構造はシス含量が 96.5 mol% で、数平均分子量は 549,600 であり、 Mw/Mn は 1.90 であった。

産業上の利用の可能性

本発明の触媒組成物を用いると、マイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含量が極めて高く、かつ狭い分子量分布を有する重合体を製造することができる。

請求の範囲

1. 共役ジエンの重合のための触媒組成物であって、下記の成分：(A) 一般式(I)： $(C_5R^1R^2R^3R^4R^5)_aMX_b \cdot L$ 。(式中、Mは希土類金属を示し； $C_5R^1R^2R^3R^4R^5$ は置換シクロペンタジエニル基を示し； $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ同一あるいは異なる炭化水素基を示し（ただし、 $R^1=R^2=R^3=R^4=R^5$ =メチル基の場合を除く）；Xは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシド基、チオラート基、アミド基、又は炭素数1から20の炭化水素基を示し；Lはルイス塩基性化合物を示し；aは1、2、又は3の整数を示し；bは0、1、又は2の整数を示し；cは0、1又は2の整数を示す）で示されるメタロセン型錯体、及び (B)非配位性アニオンとカチオンとからなるイオン性化合物及び／又はアルミノキサン、を含む触媒組成物。
2. メタロセン型錯体がサマリウム錯体である請求項1に記載の触媒組成物。
3. イオン性化合物がトリフェニルカルボニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス（テトラフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1,1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートから選ばれる1種又は2種以上である請求項1又は2に記載の触媒組成物。
4. アルミノキサンがメチルアルミノキサン及び／又はモディファイドメチルアルミノキサンである請求項1ないし3のいずれか1項に記載の触媒組成物。
5. さらに周期律表第I～III族元素の有機金属化合物を含む請求項1ないし4のいずれか1項に記載の触媒組成物。
6. 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の触媒組成物の存在下で共役ジエンを重合する方法。
7. 請求項1ないし5のいずれか1項に記載の触媒組成物及び溶媒の

存在下で共役ジエンを重合する方法。

8. 溶媒がシクロヘキサンである請求項7に記載の方法。

9. 請求項6ないし8のいずれか1項に記載の方法で共役ジエンを重合することにより得ることができる重合体。

10. 重合体のマイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が 97.0 mol% 以上であり、分子量分布が M_w/M_n が 2.00 以下である請求項9に記載の重合体。

11. 共役ジエン重合体であって、そのマイクロ構造におけるシス 1,4-構造の含有量が 97.0 mol% 以上であり、分子量分布 M_w/M_n が 2.00 以下である共役ジエン重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08F4/54, C08F36/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F4/00-4/82, C08F36/00-36/22, C08F136/00-136/22,
C08F236/00-236/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/52062 A1 (The Institute of Physical and Chemical Research), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; page 7, lines 1 to 5; page 12, line 24; examples 1, 2 & JP 2001-64313 A & JP 2000-313710 A & EP 1086957 A1 & US 2003/018144 A1	1-11
P, X	JP 2002-256012 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 11 September, 2002 (11.09.02), Claims; Par. Nos. [0013], [0029], [0037] & US 2002/119889 A1	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2003 (01.05.03)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2003 (20.05.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/04013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-253521 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 4/54, C08F 36/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹, C08F 4/00-4/82, C08F 36/00-36/22, C08F 136/00-136/22, C08F 236/00-236/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/52062 A1 (理化学研究所), 2000. 09. 08, 請求の範囲, 7 頁1-5行, 12頁24行, 例1, 例2 &JP 2001-64313 A &JP 2000-313710 A &EP 1086957 A1 &US 2003/018144 A1	1-11
PX	JP 2002-256012 A (理化学研究所), 2002. 09. 11, 特許請求の範 囲, 【0013】, 【0029】, 【0037】 &US 2002/119889 A1	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 05. 03

国際調査報告の発送日

20.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

4J

9640

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-253521 A (出光興産株式会社), 1996. 10. 01, 特許請求の 範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.